

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10/507133

(11)Publication number : 08-030957

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 06-179704

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1994

(72)Inventor : INAMI HIROO
SUZUKI MASAKI
MATSUBAGUCHI SATOSHI
TAKANO HIROAKI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium having satisfactory electromagnetic transducing characteristics, to especially improve overwriting characteristics, to increase output in a low frequency region, to ensure the optimum recording current almost equal to that for ME and to obtain a medium having satisfactory interchangeability with ME.

CONSTITUTION: A lower nonmagnetic layer contg. at least nonmagnetic powder and a binder is formed on a nonmagnetic substrate and a magnetic layer contg. at least ferromagnetic metal powder and a binder is formed on the nonmagnetic layer to obtain the objective magnetic recording medium. The magnetic layer has 0.07-0.20 μ m thickness, 3,700-6,000G Bm measured in an external magnetic field of 10kOe and 2,000-3,000Oe Hc. The center line surface roughness Ra of the magnetic layer is 1.0-3.0nm and that of the surface of the nonmagnetic substrate coated with the nonmagnetic layer is 0.5-7.0nm.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 8 - 3 0 9 5 7

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 5/704

審査請求 未請求 請求項の数3

F D

(全18頁)

(21)出願番号 特願平6-179704

(22)出願日 平成6年(1994)7月8日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 稲波 博男

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士
写真フイルム株式会社内

(72)発明者 鈴木 雅樹

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士
写真フイルム株式会社内

(72)発明者 松葉口 敏

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士
写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、特にオーバーライト特性を改良し、かつ低域出力が高くし、かつMEの最適記録電流とほぼ同じ最適記録電流を得て、MEとの互換性が良好な媒体を得ること。

【構成】非磁性支持体上に、主として非磁性粉末と結合剤とを含む下層非磁性層を設け、その上に少なくとも強磁性金属粉末と結合剤とを含む磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みが0.07~0.20μm、外部磁場10kOeで測定した磁性層のB_mが3700~6000ガウス、磁性層のH_cが2000~3000Oeであり、かつ前記磁性層の中心線表面粗さR_aが1.0~3.0nmで且つ、前記非磁性支持体の下層非磁性層を塗設する面の中心線表面粗さが0.5~7.0nmであることを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、主として非磁性粉末と結合剤とを含む下層非磁性層を設け、その上に少なくとも強磁性金属粉末と結合剤とを含む磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みが $0.07 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 、外部磁場 10 kOe で測定した磁性層の B_m が $3700 \sim 6000$ ガウス、磁性層の H_c が $2000 \sim 3000 \text{ Oe}$ であり、かつ前記磁性層の中心線表面粗さ R_a が $1.0 \sim 3.0 \text{ nm}$ で且つ、前記非磁性支持体の下層非磁性層を塗設する面の中心線表面粗さが

$0.5 \sim 7.0 \text{ nm}$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記磁気記録媒体の総厚みが $4.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記磁気記録媒体における磁性層塗布液にポリイソシアネートを含まないことを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気記録媒体、特にデジタル信号を高密度で記録再生する磁気記録媒体に関するものであり、更に詳しくは高周波での出力、CN比に優れ、低周波での出力が十分かつオーバーライト消去率が高く、蒸着型磁気テープとの互換性が良好な塗布型磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。この高密度化の要求に対して、磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が検討されているが、生産性、腐食性等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型磁気記録媒体は磁性物の充填度が低いために電磁変換特性が劣る。塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、 Co 変性強磁性酸化鉄、 CrO_2 、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、磁性層表面の平滑化などがあり、種々の方法が提案されているが、高密度化に対しては十分なものではない。また、近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚み損失の問題が大きくなっており、極薄層の塗布型磁気記録媒体も提案されている。また、近年 $H_i - 8$ や民生用デジタル VCR（以下、DVC という）では金属薄膜を蒸着したテープ、い

わゆる ME (metal evaporated) テープが実用化されており、合金粉末テープいわゆる MP (metal particulate) テープと ME テープとの両者が使用されるシステムが実用化されてきている。ME テープと共存させるためには、MP も ME 同様、磁性層を薄層化して高出力化を図らねばならないとともに、記録電流と再生出力との関係と同じにする必要がある。従来より、MP は記録電流を大きくしていくと記録減磁により再生出力が低下するが、ME はその傾向が見られず、記録電流を大きくしていくと再生出力が飽和する傾向にあった。このため、実際に $H_i - 8$ デッキでは MP と ME とを別の記録電流で記録するという方式を取っており、回路が複雑化する欠点があった。この難点を解消するためには MP と ME とが共存するシステムでは同一の記録電流で記録する必要があるが、ME の最適記録電流で MP を記録再生すると出力が低くなってしまいうという問題があった。また、MP の最適記録電流で ME を記録再生すると ME がその実力を発揮できず、出力が低くなってしまふ。MP の最適記録電流を ME のそれと殆ど同じにすることが求められていた。

【0003】また、DVC では、 $22 \mu\text{m}$ の記録波長のトラッキング信号に $0.5 \mu\text{m}$ のデータ信号をオーバーライト（上書き）して、トラッキング信号を消去しつつ記録する方式を採用している。即ち、DVC では軽量化のために消去ヘッドを省略してオーバーライト消去が採用された。オーバーライト消去を採用するためには、同期信号をデータ信号で消去していく必要があり、そのオーバーライト消去率は -20 dB 以下であることが望ましいと言われている。

【0004】磁気記録媒体に必要な特性として、オーバーライト消去率をできるだけ低くすることが望まれる。オーバーライト特性は磁性層厚みを薄くしていくと、改良されるようになるが、単純に磁性層厚みを薄くするとトータルの磁化量が減るので、特に同期信号のような長波長信号での再生出力が低下する。以上のように、オーバーライト特性と長波長信号出力とは相反する関係にある。即ち、該消去を高くしてオーバーライト特性を満足させることと、各信号の出力を確保することは二律背反的で、両者を満足する手段が見出せないでいた。

【0005】ところで、本出願人は下層に非磁性層を設けて、上層磁性層を薄くすることによる極薄層磁気記録媒体を提案してきた。例えば、特開昭 63-187418 には、平均長軸長が $0.3 \mu\text{m}$ 未満で結晶子サイズが 300 \AA 未満である強磁性粉末を分散し、非磁性層上に塗布する磁気記録媒体が開示されている。また、特開昭 63-191315 には、下層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上で磁性層の厚さが $1 \mu\text{m}$ の磁気記録媒体が開示している。これらは、ここで問題にしているオーバーライト消去率を満たす要件は開示されていない。

【0006】また、特開平 5-298653 には磁性層厚みを

0.3 μm 未満にし、かつ厚みの標準偏差を一定の範囲に納めることにより、オーバーライト特性(1.9 MHzの信号を7.6 MHzの信号でオーバーライト)とデジタル記録時の歪が少ない磁気記録媒体を得る事が開示されている。特開平5-73883には、磁性層の厚みを1 μm 以下、かつその厚み変動を規制することにより、短波長領域での自己減磁損失を低減し、平滑な磁性層によりスペース損失を排除した高出力を、低域から高域に至るまで達成できるMEテープに匹敵する性能のMPテープが提供できる旨の開示があり、また、ヘッド当たりが良好でかつ保存安定性、走行耐久性に優れ、ドロップアウト、ブロックエラーレートが低く、エッジダメージの少ない磁気記録媒体を提供するとしている。特開平5-28464には、非磁性層が結合剤と半固状又は液状の添加剤のみからなり、磁性層の厚みが1 μm 以下の磁気記録媒体を開示し、面あれを防止し、波形応答性、オーバーライト特性(10 MHzの信号を20 MHzの信号でオーバーライト)、40 MHzでの出力等を改善するとしている。

【0007】これら、従来技術は、オーバーライト特性を改良しつつ、低域出力を確保するには、不十分であった。特にDVCで採用された24-25変調におけるオーバーライト特性においては満足な結果は得られなかった。また、これら従来技術は、上記したMEテープとの互換性も十分では無く、互換性を満足する磁気記録媒体が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、特にオーバーライト特性を改良し、かつ低域出力が高くし、かつMEの最適記録電流とほぼ同じ最適記録電流を得て、MEとの互換性が良好な磁気記録媒体を得ることが目的である。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、非磁性支持体上に、主として非磁性粉末と結合剤とを含む下層非磁性層を設け、その上に少なくとも強磁性金属粉末と結合剤とを含む磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層の厚みが0.07~0.20 μm 、外部磁場10 kOeで測定した磁性層のBmが3700~6000 Gauss、磁性層のHcが2000~3000 Oeであり、かつ前記磁性層の中心線表面粗さRaが1.0~3.0 nmで且つ、前記非磁性支持体の下層非磁性層を塗設する面の中心線表面粗さが0.5~7.0 nmであることを特徴とする磁気記録媒体により達成される。

【0010】本発明は上記構成とすることにより、前述したようにオーバーライト特性が良好かつ、低域出力が高く、記録電流、再生出力の関係がMEと同様になり同程度の最適記録電流を有する、互換性が良好な磁気記録媒体を得る事ができる。また、本発明は、特にDVCに

においてオーバーライト特性と長波長信号の出力を共に満足する磁気記録媒体を提供することができる。

【0011】即ち本発明はオーバーライト特性と長波長信号出力を共に満足させるために、磁性層の厚みを0.07~0.20 μm に規定すると共に磁性層の最大磁束密度Bmを3700~6000 Gaussと高い磁化量とし、磁性層の抗磁力Hcを2000~3000 Oeとし、かつ磁性層の中心線表面粗さRaを1.0~3.0 nmとすると共に非磁性支持体として下層非磁性層を塗設する面のRaが0.5~7 nmのものを採用するものである。

【0012】以下、各規定要素について逐次詳述する。本発明において磁性層の厚みは、0.07~0.20 μm である。磁性層の厚みが0.07 μm 未満であると長波長信号出力が低下し、0.20 μm を越えるとオーバーライト特性を確保することができない。磁性層の厚みは、好ましくは、0.08~0.15 μm 、更に好ましくは、0.09~0.14 μm である。磁性層の厚み測定方法は、磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1 μm の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行う。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どる。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて縁とりした線の間隔を測定点を点取って測定する。その際の測定値の単純加算平均値を磁性層の厚みとする。

【0013】本発明において、Bmは、3700~6000 Gaussである。Bmが3700 Gauss未満であると長波長信号出力が低下し、6000 Gaussを越えるとオーバーライト特性が悪化する。Bmは、好ましくは、4000~5700 Gauss、更に好ましくは、4500~5500 Gaussである。本発明において、Hcは2000~3000 Oeである。ここで、Hcは、テープ走行方向をいう。Hcが2000未満の時、短波長出力を確保することができず、3000より大きいと記録に使用するヘッドが飽和してしまうので出力を確保出来ない。Hcは、好ましくは、2050~2700 Oe、更に好ましくは、2100~2500 Oeである。

【0014】上記BmおよびHcは、振動試料型磁束計(東英工業製)を用い、Hm10 kOeで測定する。また、本発明においては、磁性層の角型比は高いほど、SFDは低いほどオーバーライト特性は良化する。テープ走行方向の角型比は、通常、0.75以上、好ましくは、0.80以上、更に好ましくは、0.85以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFDは0.6以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5以下、理想的には0である。

【0015】本発明において、磁性層のRaは、1.0～3.0nmである。一般にRaは、電磁変換特性を良好にする為には小さいほど好ましく、走行耐久性を良好にするためには大きい方が好ましいため、本発明のRaは走行性が確保される範囲の中で小さい値の範囲で、出力確保、オーバーライト特性の面を満足する範囲から設定された。Raが3.0nmを越えるとスペーシングロスのため出力とオーバーライト特性の両者が劣化するが、特に磁性層深くまで記録された長波長信号を短波長信号でオーバーライトすることが困難である。

【0016】尚、AFMによる評価で求めたRMS表面粗さRRMSは、2nm～15nmの範囲にあることが好ましい。本発明において、非磁性支持体のRaは、0.5～7.0nmであり、下層非磁性層と磁性層との界面の粗さを低減し、ひいては磁性層の表面性を改善する。0.5nmより小さいと、非磁性支持体表面の摩擦係数が高くなり、製膜工程や塗布工程でハンドリングが困難になり、原反の巻姿が悪くなる。また、7.0nmより大きいと、磁気記録媒体の表面粗さが大きくなり、出力、CN比が低下する。非磁性支持体のRaは、好ましくは、0.6～4nm、更に好ましくは、1.0～3nmである。

【0017】磁性層および非磁性支持体のRaは、WYKO社製TOPO3Dを用いて、表面をMIRAU法で約250nm×250nmの面積のRaを測定する。測定波長は約650nmで球面補正、円筒補正を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触の表面粗さ計である。本発明の磁気記録媒体は、DVCにおいて、同期信号である記録波長2.2μmの信号とデータの記録波長0.488μmの信号を同時に記録すると共に前者の一部を後者によりオーバーライトした時の消去率を-20dB以下、好ましくは、-21dB以下、更に好ましくは、-22dB以下にすることができ、かつ短波長信号記録と共に長波長信号の出力を確保することができる。また、本発明は、オーバーライト消去率を低くするために、磁性層厚みを薄くするだけでなく、データ信号のような短波長信号を磁性層深くまで記録することにより改良する事もできた。そして、本発明はデータ信号記録の時になるべく多くの記録電流を流す事が有効であり、MEとの互換性を確保し、MEと同程度まで最適記録電流を多くできる。これは、オーバーライト特性の観点からも望ましい。

【0018】本発明の好ましい態様は以下の通りである。

(1) 本発明の磁気記録媒体の総厚みが4.5～8.5μmであること。

(2) 本発明の磁気記録媒体に用いられる支持体がポリエチレンナフタレート樹脂もしくはポリアラミド樹脂であること。

(3) 本発明の非磁性層に含まれる非磁性粉末が酸化チ

タン、α酸化鉄、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナの中から選ばれる一種以上であること。

(4) 磁気記録媒体における磁性層塗布液にポリイソシアネートを含まないこと。

(5) 磁気記録媒体における磁性層塗布液の結合剤含有量が強磁性金属粉末100重量部に対して、8～24重量部、磁性層に含まれる非磁性粉末の含有量が強磁性金属粉末100重量部に対して、3～15重量部であること。

(6) 磁気記録媒体は、下層非磁性層と少なくともそれに接する磁性層がウェットオンウェット塗布方式で形成されたものであること。

【0019】上記態様が発明に好適である理由は以下の一連の記載に組み入れつつ、説明する。次に下層非磁性層の詳細な内容について説明する。本発明の下層非磁性層に用いられる非磁性粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えばα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、θ-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは入手の容易さ、価格、及び0.1μm以下で粒度分布がシャープな微粒子の粉末が得られることから前述した酸化チタン、α酸化鉄、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナであり、更に好ましいのは二酸化チタン、α酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005～2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01μm～0.2μm、特に0.02～0.08μmである。タップ密度は0.05～2g/ml、好ましくは0.2～1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%、更に好ましくは0.3～1.5重量%である。非磁性粉末のpHは2～11であるが、pHは5～10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1～100m²/g、好ましくは5～70m²/g、更に好ましくは10～65m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004μm～1μmが好ましく、0.075μm～0.2μmが更に好ましい。DBPを用いた吸油量は5～100ml/100g、好ましくは10～80ml/100g、更に好ましくは20～60ml/100gである。比重は1～12、好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0020】強熱減量は20重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記非磁性粉末の τ -S硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは0.9~1.2である。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは2~15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。下層非磁性層に使用される非磁性粉体の25°Cでの水への湿潤熱は200 erg/cm^2 ~600 erg/cm^2 の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100~400°Cでの表面の水分子の量は1~10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3~6の間にあることが好ましい。

【0021】これらの非磁性粉体の表面には Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせ使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採用することもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0022】本発明の下層非磁性層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 α -酸化鉄E270、E271、E300、チタン工業製STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A、チタン工業製Y-LOP及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0023】特に好ましい非磁性粉体は二酸化チタンと α -酸化鉄である。 α -酸化鉄(ヘマタイト)は γ -酸化鉄を合成する手法を参考にすることができる。 α -酸化鉄(ヘマタイト)は以下のような諸条件の基で実施される。即ち、本発明における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は、通常の①第一鉄水溶液に同当量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80°C以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法、②第一鉄水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られる FeCO_3 を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、③第一鉄塩

水溶液に同当量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより、針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し同当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法及び④第一鉄水溶液と同当量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とする。

【0024】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されている、Ni、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。前駆体粒子である針状ゲータイト粒子を200~500°Cの温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350~800°Cの温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子を得る。

【0025】尚、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子が表面にP、Si、B、Zr、Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。350~800°Cの温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 Fe_2O_3 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせることが好ましいからである。

【0026】本発明において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は、前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加し、pH調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施す事により得られる。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対してAl換算で0.01~50重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂における分散が不十分であり、50重量%を超える場合には粒子表面に浮遊するAl化合物同志が相互作用するため好ましくない。本発明における下層非磁性層の非磁性粉末においては、Al化合物と共にSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれらの

化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して0.01~50重量%の範囲である。0.01重量%未満である場合には、添加による分散性向上の効果が殆どなく、50重量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同志が相互作用するために好ましくない。

【0027】次に二酸化チタンについて詳しく記す。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti, Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行なって、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80~1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類により分けられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Tiは TiCl_4 にFeは FeCl_2 となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の TiCl_4 と分離される。得られた粗 TiCl_4 は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0028】表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行なわれる。まず、所定量のAl, Si, Ti, Zr, Sb, Sn, Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉体に AlCl_3 , SiCl_4 の蒸気を通じその後水蒸気を流入してAl, Si表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法についてはG.D.Parfitt and K.S.W. Sing "Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, 1976を参考にすることができる。

【0029】下層非磁性層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げることで、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。下層非磁性層のマイクロビッカース硬度は、通常、25~60Kg/mm²、好ましくは、ヘッド当たりを調整するには30

~50Kg/mm²であり、NEC製薄膜硬度計HMA-400を用いて、稜角80度、先端半径0.1μmのダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて、測定する。

【0030】光透過率は一般に波長900nm程度の赤外線線の吸収が3%以下、例えば、VHSでは0.8%以下であることが規格化されている。このためにはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。

【0031】カーボンブラックのBET比表面積は100~500m²/g、好ましくは150~400m²/g、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~200ml/100gである。カーボンブラックの粒子径は5nm~80nm、好ましくは10~50nm、さらに好ましくは10~40nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タッパ密度は0.1~1g/ml、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コンロンピアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクソー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。

【0032】本発明で使用するカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編」を参考にすることができる。また下層非磁性層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリル系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、マニ系樹脂粉末、フタリオン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0033】下塗層は一般の磁気記録媒体において設けることが行われているが、これは支持体と磁性層等の接着力を向上させるために設けられるものであって、厚さも0.5μm以下が一般的である。

【0034】下層非磁性層のバインダー、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、バインダー量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0035】次に磁性層に関する詳細な説明をする。本発明の磁性層に使用する強磁性金属粉末としては、 α -FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性金属粉末が挙げられ、 α -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bが α -Fe以外に含まれる元素として重要である。これらの強磁性金属粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭48-39639号、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0036】強磁性金属微粉末は少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性金属微粉末は公知の製造方法により得られたものをを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。

【0037】前記上層磁性層に含まれる強磁性金属粉末のHcは通常、1500~4000e、好ましくは、1800~3500e、更に好ましくは、2000~3000e、かつ σ_s が通常、110~200emu/g、好ましくは、125~180emu/g、更に好ましくは、13

5~160emu/g、長軸長が通常、0.03~0.20 μ m、好ましくは、0.04~0.15 μ m、更に好ましくは、0.06~0.11 μ m、結晶子サイズが通常、80~300Å、好ましくは、100~200Å、更に好ましくは、120~190Åである。強磁性金属粉末の針状比は4~18が好ましく、更に好ましくは5~12である。強磁性金属粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

【0038】本発明の磁性層の強磁性金属粉末をBET法による比表面積で表せば45~80m²/gであり、好ましくは50~70m²/gである。25m²/g以下ではノイズが高くなり、80m²/g以上では十分な分散性が得られず好ましくない。強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが200ppm以下であれば特に特性に影響を与えない。

【0039】また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、棒状、紡錘状いずれでも構わない。この強磁性金属粉末のSFDが0.6以下を達成するためには、強磁性金属粉末のHcの分布を小さくする必要がある。そのためには、ゲータイトの粒度分布をよくする、 γ -ヘマタイトの焼結を防止する方法がある。

【0040】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1,000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0041】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アク

リル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層非磁性層、または磁性層に使用することも可能である。

【0042】これらの例とその製造方法については特開昭 62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタン、など公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ (Rは炭化水素基) エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ 、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタインなどから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ mol/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol/g}$ である。

【0043】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製 1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製のMR-104、MR-105、MR110、MR100、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、

UR-8600、UR-5500、UR-4300、RV530、RV280、FB-84、FB-79、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンブレSP-150、TIM-3003、TIM-3005、旭化成社製サラNF310、F210などがあげられる。この中でMR-104、MR110、UR-8200、UR8300、UR-8600、UR-5500、UR-4300、TIM-3005が好ましい。

【0044】本発明の磁性層に用いられる結合剤は強磁性金属粉末に対し、8~24重量%の範囲、好ましくは12~24重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。特に、磁性層にポリイソシアネートを含まず、下層非磁性層にポリイソシアネートを含む構成が望ましい。この理由は、磁性層のポリイソシアネートが液中で硬化反応を起こして、強磁性金属粉末の凝集が起こることを防止することに効果がある。

【0045】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが100~2,000%、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ が好ましい。本発明の磁気記録媒体は少なくとも下層非磁性層と磁性層の二層からなる。下層非磁性層および磁性層は各々単層でも複層構造でもよい。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、各層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層とで変えることはもちろん可能であり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、上層(磁性層)、下層(非磁性層)、中間層(磁性層または非磁性層)でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にする為には、磁性層以外の中間層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることにより達成される。

【0046】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシ

アネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層非磁性層、磁性層とも用いることができる。

【0047】本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、粒子径は $5 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 、pHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{cc}$ 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#100B、コンロンピアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などが

あげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。

カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の $0.1 \sim 30\%$ でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、下層非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。本発明に用いられる研磨剤としては α 化率 90% 以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体

(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用して

もよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が 90% 以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は $0.3 \sim 2 \text{ g}/\text{cc}$ 、含水率は $0.1 \sim 5\%$ 、pHは $2 \sim 11$ 、比表面積は $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-60、HIT-60A、HIT-70A、HIT-80、HIT-80G、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-140などがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は下層非磁性層、磁性層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は $5 \text{ 個}/100 \mu\text{m}^2$ 以上が好ましい。

【0048】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数 $10 \sim 24$ の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数 $12 \sim 22$ の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数 $12 \sim 22$ のアルコキシアルコール、炭素数 $10 \sim 24$ の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数 $2 \sim 12$ の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合体のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数 $8 \sim 22$ の脂肪酸アミド、炭素数 $8 \sim 22$ の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0049】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリ

スチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0050】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層非磁性層、磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層非磁性層、磁性層で融点のことなる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0051】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0052】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, N

AA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンA, B, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート、ブチラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205, FAL-123, 新日本理化社製、エヌジェルブLO, エヌジョルブIPM, サンソサイザーE4030, 信越化学社製、TA-3, KF-96, KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-822, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, ライオンアーマー社製、アーマイドP, アーマイドC, アーモスリップCP, ライオン油脂社製、デコミンTDO, 日清製油社製、BA-41G, 三洋化成社製、プロファン2012E, ニューポールPE61, イオネットMS-400, イオネットMO-200, イオネットDL-200, イオネットDS-300, イオネットDS-1000イオネットDO-200などが挙げられる。

【0053】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではな

く、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は磁性層と中間層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。中間層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には磁性層溶剤組成の算術平均値が下層非磁性層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上20以下の溶剤が50重量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0054】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性支持体が通常、2.0~8.0 μm 、好ましくは、3.0~7.5 μm 、更に好ましくは、4.0~7.0 μm であり、下層非磁性層が通常、0.2~4.0 μm 、好ましくは、0.3~2.0 μm 、更に好ましくは、0.5~1.5 μm である。また、非磁性支持体と下層非磁性層の間に密着性向上のための接着層を設ける。接着層の厚みは0.01~2 μm 、このましくは0.02~0.5 μm である。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 μm 、好ましくは0.3~1.0 μm である。これらの接着層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0055】そして、本発明の磁気記録媒体の総厚は、通常、4.5~8.5 μm 、好ましくは、5.0~7.3 μm 、更に好ましくは、6.3~7.3 μm である。ここで、4.5 μm より小さいと、テープのステフネスが低下し、十分な走行耐久性が得られないし、ヘッドテープインターフェイスが不安定になることがあるので好ましくなく、8.5 μm より大きいとテープの剛性が高すぎて、なめらかなヘッドテープインターフェイスを得ることができなくなることがあるので好ましくない。

【0056】本発明に用いられる非磁性支持体は、マイクロビッカース硬度が通常、75~150 kg/mm^2 、好ましくは、50~100 kg/mm^2 のものであり、二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾールなどの公知のフィルムが使用できる。特に、アラミド樹脂もしくはポリエチレンナフタレートを用いた非磁性支持体が、ある程度薄い支持体でも十分な剛性が得られるためより好ましい。

【0057】これらの非磁性支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。非磁性支持体の下層非磁性層を塗布する面の中心線平均表面粗さは、本発明では前記のように0.5~7.0 nm に制御される。ま

た、非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 μm 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしてはAl, Ca, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩で結晶性、非晶質を問わない他、アクリル系、メラミン系などの有機微粉末があげられる。また、走行耐久性との両立を図るためには、バック層を塗布する面の粗さは磁性層を塗布する面の粗さより粗い事が好ましい。バック層塗布面の中心線表面粗さは好ましくは1 nm 以上、更に好ましくは4 nm 以上である。磁性層塗布面とバック層塗布面との粗さを変える場合には、デュアル構成の支持体を用いても良いし、コーティング層を設ける事によって変えても構わない。

【0058】本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは10~50 Kg/mm^2 、テープ幅方向のF-5値は好ましくは10~30 Kg/mm^2 であり、テープの長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100 Kg/mm^2 、弾性率は100~2,000 Kg/mm^2 、が好ましい。また、本発明での900 nm での光透過率は30%以下が好ましく、更に好ましくは3%以下である。

【0059】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより本発明の磁気記録媒体の高いBrを得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性金属粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および強磁性金属粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-166338号、特開昭64-79274号

に記載されている。また、下層非磁性層液を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアピーズが好適である。

【0060】本発明のような多層構成の磁気記録媒体を製造するには、ウェットオンウェット塗布方式が好ましく、以下のような構成を提案できる。

1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層非磁性層を塗布し、下層非磁性層がウェット状態のうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により磁性層を塗布する。

【0061】2. 特開昭63-88080号、特開平2-17971号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上層、下層をほぼ同時に塗布する。

3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する。

【0062】なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【0063】本発明の磁気記録媒体を得るためには強力な配向を行う必要がある。1, 000 G以上のソレノイドと2, 000 G以上のコバルト磁石を同極対向で併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。高密度記録を行うためには、針状、板状に関わらず、磁化容易軸を垂直方向に傾けることが有効であることが知られており、これと組み合わせることも有効である。また、非磁性層、磁性層を同時重層塗布する以前にポリマーを主成分とする接着層を設けることやコロナ放電、UV照射、EB照射することにより接着性を高める公知の手法を組み合わせることが好ましい。

【0064】さらに、カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で処理することも出来る。処理温度は、好ましくは70~120℃、さらに好ましくは80~100℃以上である。線圧力は好ましくは200~500 Kg/cm、さらに好ましくは300~400 Kg/cm以*

下層非磁性層(下層)

非磁性粉体 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

長軸長

BET法による比表面積

ヘマタイト

0.15 μm

52 m^2/g

*上である。

【0065】本発明の磁気記録媒体の磁性層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.1~0.5、さらに好ましくは0.2~0.3である。表面固有抵抗は好ましくは $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100~2,000 Kg/mm²、破断強度は好ましくは1~30 Kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100~1,500 Kg/mm²、残留伸びは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下で、0%が理想である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の実損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$ dyne/cm²の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障がしやすい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100 mg/m²以下、さらに好ましくは10 mg/m²以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が下層非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は下層非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果すためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0066】本発明の磁気記録媒体は下層非磁性層と磁性層を有するが、目的に応じ下層非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。また、支持体のテンシライズ方法を変更して、ヘッド当たりを改良することが本発明においても有効であり、テープ長手方向に対し、直角な方向にテンシライズした支持体の方がヘッド当たりが良好になる場合が多い。

【0067】

【実施例】次に本発明の実施例、比較例により具体的に本発明を説明するが、これに限定されるものではない。実施例中、「部」との表示は「重量部」を表す。

【0068】実施例1:

80部

23		24
pH	6	
タップ密度	0.8	
DBP吸油量	27~38g/100g、	
表面処理剤	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	
カーボンブラック		20部
平均一次粒子径	16nm	
DBP吸油量	80ml/100g	
pH	8.0	
BET法による比表面積	250m ² /g	
揮発分	1.5%	
塩化ビニル系共重合体		12部
日本ゼオン製MR-110		
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=		
0.9/2.6/1; -SO ₃ Na基	1×10 ⁻⁴ eq/g含有	
α-Al ₂ O ₃ (平均粒径0.2μm)		1部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		1部
メチルエチルケトン		100部
シクロヘキサノン		50部
トルエン		50部
磁性層(上層)		
強磁性金属微粉末	組成 Fe/Co=80/20	100部
Hc	2200Oe、	
BET法による比表面積	59m ² /g	
結晶子サイズ	170Å	
表面処理剤	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂	
粒子サイズ(長軸長)	0.08μm	
針状比	8	
σs	137emu/g	
ポリエステルポリウレタン樹脂		12部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=		
0.9/2.6/1; -SO ₃ Na基	1×10 ⁻⁴ eq/g含有	
α-Al ₂ O ₃ (平均粒径0.15μm)		5部
カーボンブラック(平均粒径0.08μm)		0.5部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		5部
メチルエチルケトン		90部
シクロヘキサノン		30部
トルエン		60部

【0069】上記の塗料のそれぞれについて、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた下層分散液にポリイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製コロネートL)を5部加え、上層分散液に同ポリイソシアネートを1部加え、さらに下層分散液および上層分散液それぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層、磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0070】得られた下層非磁性層塗布液を、乾燥後の

厚さが1μmになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが0.12μmになるように、厚さ5.5μmで磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.002μmのポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダで温度90℃にて分速200m/minで処理を行い、その後、厚み0.5μmのバック層を塗布した。8mmの幅にスリットし、8mmビデオテープを

製造した。

【0071】実施例2～7、比較例1～6

実施例1において、種々の条件を変更して試料を作成した。

実施例2 実施例1の磁性層厚みを下限、即ち、0.07 μm まで薄くした。

実施例3 実施例1の磁性層厚みを上限、即ち、0.20 μm まで厚くした。

比較例1 実施例2より更に磁性層厚みを0.06 μm と薄くした。

【0072】比較例2 実施例3より更に磁性層厚みを0.22 μm と厚くした。

実施例4 実施例1の磁性層中に含まれるポリエステルポリウレタンの量を16重量部とすることによりBmを低下させた。

実施例5 実施例1の強磁性金属粉末を以下のものを採用し、ポリエステルポリウレタンを9重量部に減量した。

【0073】

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=70/30

Hc 25000e、

BET法による比表面積 62 m^2/g

結晶子サイズ190 Å

表面処理剤 Al_2O_3 , SiO_2 , Y

粒子サイズ(長軸長) 0.11 μm

針状比 10

σ_s : 160 emu/g

比較例3 実施例1のポリエステルポリウレタンを12重量部から24.5重量部へ増量してBmを低下させた。

【0074】比較例4 実施例5のポリエステルポリウレタンを7.5重量部まで減量して作成した。

実施例6 実施例1の強磁性金属粉末を以下のものに変更した。

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=90/10

Hc 19600e、

BET法による比表面積 58 m^2/g

結晶子サイズ170 Å

表面処理剤 Al_2O_3 , SiO_2 , Y

粒子サイズ(長軸長) 0.08 μm

針状比 8

σ_s : 134 emu/g

実施例7 実施例1の強磁性金属粉末を以下のものに変更した。

【0075】

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=70/30

Hc 28000e

BET法による比表面積 65 m^2/g

結晶子サイズ130 Å

表面処理剤 Al_2O_3 , SiO_2 , Y

粒子サイズ(長軸長) 0.08 μm

針状比 12

σ_s : 130 emu/g

比較例5 実施例1の強磁性金属粉末を以下のものに変更した。

【0076】

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=90/10

Hc 18500e、

BET法による比表面積 57 m^2/g

10 結晶子サイズ170 Å

表面処理剤 Al_2O_3 , SiO_2 , La

粒子サイズ(長軸長) 0.11 μm

針状比 10

σ_s : 137 emu/g

比較例6 実施例1の強磁性金属粉末を以下のものに変更した。

【0077】

強磁性金属微粉末 組成 Fe/Co=70/30

Hc 29000e、

20 BET法による比表面積 54 m^2/g

結晶子サイズ160 Å

表面処理剤 Al_2O_3 , SiO_2 , La

粒子サイズ(長軸長) 0.13 μm

針状比 15

σ_s : 134 emu/g

【0078】以上、材料および作成した試料を以下のよう

に評価した。

評価方法
<磁性層の厚み測定方法>磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1 μm の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どった。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて縁とりした線の間隔を測定した。試料写真の長さが21 cmの範囲に渡り、200～500測定点を取ってその際の測定値の単純加算平均値を磁性層の厚みとした。

40 【0079】<BET法による比表面積>カンターソープ(USカンタークロム社製)を用いた。250°C、30分間窒素雰囲気中で脱水後BET一点法(分圧0.30)で測定した。

<磁気特性Hc、Br、Bm>振動試料型磁束計(東英工業製)を用い、Hm10 kOeで測定した。

<中心線平均表面粗さRa>WYKO社製TOPO3Dを用いて、媒体表面をMIRAU法で約250 nm×250 nmの面積のRaを測定した。測定波長は約650 nmで球面補正、円筒補正を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触の表面粗さ計である。

【0080】＜強磁性粉末、非磁性粉末の粒子径＞透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性粉末の短軸径と長軸径とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス社製 I B A S S 1 で透過型顕微鏡写真をトレースして読みとる方法とを適宜併用して平均粒子径を求めた。

【0081】＜強磁性金属粉末結晶子サイズ＞X線回折により (1, 1, 0) 面と (2, 2, 0) 面の回折線の半値幅の広がり分から求めた。

【0082】＜電磁変換特性＞

「記録波長 0.488 μm 、及び 22 μm の出力」レファレンスは試作レファレンス ME テープで、外当て式ドラムテストを用いて、相対速度 10.2 m/sec で出力を測定した。用いたヘッドは Fe 系ヘッドで Bs (飽和磁化量) が 1.5 T (テスラ) である。なお、以下に定義する最適記録電流で記録再生したときの値である。

【0083】記録波長 0.488 μm の出力は高いほど好ましい。22 μm の出力は -2 dB ~ +2 dB の範囲*

*にあることが好ましい。

「オーバーライト消去率」外当て式ドラムテストを用いて記録波長 22 μm の矩形波信号を記録した後、その出力を再生し、測定する。記録波長 0.488 μm の矩形波信号をそれに重畳して記録した後、再生し記録波長 22 μm の出力をスペクトラムアナライザーで読みとり、重畳記録前後の波長 22 μm の出力の比をオーバーライト消去率とする。絶対値で -20 dB 以下が好ましい。

「入出力特性」上記の外当て式ドラムテストを用い、記録波長 0.488 μm の矩形波信号を記録電流を変更して記録し、再生した。

「最適記録電流」入出力特性曲線の最大再生出力の 90% が得られる出力での記録電流値から +4 dB 大きな記録電流。レファレンスより ± 1.0 dB の範囲にあることが好ましい。

【0084】得られた結果を以下に示す。

【0085】

【表 1】

サンプルNo	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
磁性層厚み μ	0.12	0.07	0.20	0.06
Bm 枚/s	4500	←	←	←
Hc Oe	2300	←	←	←
磁性層の Ra nm	1.9	1.2	2.7	1.9
記録波長 0.488 μ 出力	2.0	1.2	2.2	0.1
記録波長 22 μ の出力	0.2	-2.0	1.3	-3.6
オーバーライト消去率	-2.2	-25.3	-19.8	-26.1
最適記録電流 dB	0.2	0.5	± 0	0.5

サンプルNo	比較例 2	実施例 4	実施例 5	比較例 3
磁性層厚み μ	0.22	0.12	0.12	0.12
Bm 枚/s	4500	3700	6000	3500
Hc Oe	2300	2300	←	←
磁性層の Ra nm	2.0	1.8	2.0	1.2
記録波長 0.488 μ 出力 dB	2.0	1.5	3.2	1.4
記録波長 22 μ の出力 dB	2.0	-1.9	2.0	-2.5
オーバーライト消去率 dB	-16.3	-22.1	-21.5	-21.8
最適記録電流 dB	-0.1	0.6	-0.5	0.5

←：同左の意

【0086】

【表 2】

サンプルNo.		比較例 4	実施例 6	実施例 7	比較例 5
磁性層厚み	μ	0.12	0.12	0.12	0.12
Bm	ガウス	6300	4500	4500	4500
Hc	Oe	2300	2020	3000	1950
磁性層のRa	nm	2.9	1.7	1.6	2.1
記録波長0.488 μ 出力	dB	0.1	2.2	3.1	-1.4
記録波長22 μ の出力	dB	2.1	0.1	0.4	0.2
オーバーライト消去率	dB	-10.2	-22.8	-20.6	-22.5
最適記録電流	dB	-1.2	-0.5	1.0	-0.4

サンプルNo.		比較例 6
磁性層厚み	μ	0.12
Bm	ガウス	4500
Hc	Oe	3300
磁性層のRa	nm	2.5
記録波長0.488 μ 出力	dB	0.5
記録波長22 μ の出力	dB	-0.2
オーバーライト消去率	dB	-15.3
最適記録電流	dB	1.5

【0087】実施例 8～11、比較例 7～10

実施例 1 において、種々の条件を変更して試料を作成した。

比較例 7

プラスチックロールと金属ロールから構成されるカレンダーで温度 50℃で処理して、磁性層の表面粗さを大きくした。

【0088】比較例 8

実施例 1 で用いた非磁性支持体のフィラーの粒径を約 2 倍にし、かつ非フィラー量 1.5 倍を増加させ、支持体の表面粗さを大きくした。

比較例 9

実施例 8 に用いた非磁性支持体のフィラー量を約 30% 増加させた支持体を用いた。

【0089】実施例 9

実施例 1 に用いた非磁性支持体のフィラーの粒径を 1/2 倍にして、その添加量を 1/2 にしてベースの表面性を平滑にした。

比較例 10

実施例 1 の非磁性支持体中のフィラー粒径を 1/2 にし、かつその添加量を 1/10 にして更に非磁性支持体の表面粗さを小さくした。

【0090】実施例 10

実施例 1 の非磁性支持体の厚みを 5.5 μ m から 6.9 μ m へ厚くした。

実施例 11

実施例 1 の非磁性支持体の厚みを 5.5 μ m から 2.9 μ m へ薄くした。得られた結果を以下の表に示した。

【0091】

【表 3】

31

32

サンプルNo.	実施例 1	比較例 7	比較例 8	実施例 8
磁性層厚み μ	0. 1 2	←	←	←
B m ガス	4 5 0 0	←	←	←
H c Oe	2 3 0 0	←	←	←
磁性層の R a nm	1. 9	3. 2	0. 9	2. 8
非磁性支持体の R a nm	2. 0	2. 0	2. 0	6. 5
磁気記録媒体の総厚 μ m	7. 1	7. 1	7. 1	7. 1
記録波長0.488 μ 出力 dB	2. 0	-1. 5	走行せず 測定不能	1. 2
記録波長22 μ の出力 dB	0. 2	-1. 0		0. 1
オーバーライト消去率 dB	-2 2	-1 9		-20.5
最適記録電流 dB	0. 2	0. 1		0. 2

サンプルNo.	比較例 9	実施例 9	比較例10	実施例10
磁性層厚み μ	0. 1 2	←	←	←
B m ガス	4 5 0 0	←	←	←
H c Oe	2 3 0 0	←	←	←
磁性層の R a nm	2. 9	1. 1	←	1. 9
非磁性支持体の R a nm	7. 3	0. 6	0. 4	2. 0
磁気記録媒体の総厚 μ m	7. 1	7. 1	7. 1	8. 5
記録波長0.488 μ 出力 dB	-0. 5	2. 8	サンプル 作製でき ず	1. 5
記録波長22 μ の出力 dB	-1	0. 3		0. 3
オーバーライト消去率 dB	-1 9	-2 5		-2 0
最適記録電流 dB	0. 0	0. 4		0. 1

【0092】

30 【0093】

【表4】

サンプルNo.	実施例11
磁性層厚み μ	0. 1 2
B m ガス	4 5 0 0
H c Oe	2 3 0 0
磁性層の R a nm	1. 9
非磁性支持体の R a nm	2. 0
磁気記録媒体の総厚 μ m	4. 5
記録波長0.488 μ 出力 dB	1. 5
記録波長22 μ の出力 dB	0. 1
オーバーライト消去率 dB	-2 1
最適記録電流 dB	0

40

フロントページの続き

(72)発明者 高野 博昭

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 12 番 1 号 富
士写真フィルム株式会社内